

16 B 941
(16 O 941)
(13 F 151)

特許公報

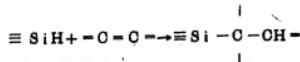
特許出願公告
昭42-22924
公告 昭42.11.8
(全4頁)

有機けい素化合物と脂肪族不飽和を有する有機化合物との反応方法

特願 昭 41-2656
出願日 昭 41. 1. 19
優先権主張 1965. 5. 17 (アメリカ国)
456516
発明者 テビッド・エス・ウイリング
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド・アダムス・ドライブ
700
出願人 ダウ・コーニング・コーポレーション
アメリカ合衆国ミシガン州ミッド
ランド
代表者 メルビン・ジー・ハンター
代理人 弁理士 浅村成久 外4名

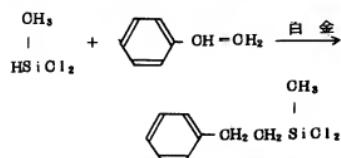
発明の詳細な説明

本発明は公知の一般反応：



に対する新規触媒に関するものである。

三SiH基を有する多くの化合物はクロロプラチニツク・アシッドのごとき白金化合物の存在において、脂肪族不飽和を有する化合物と反応させることが出来る。本反応は1959年3月10日の特許第250282号に詳しく述べて居る。上記反応の一例は次の通りである：



本発明は上記一般式に対する触媒として、根本的に

1 クロロプラチニツク・アシッド、および

Xa

2 構成的式 ($\text{R}_n\text{SiO}_{4-n-a-a}$)_m の単位

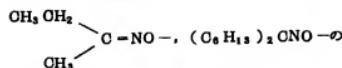
より成る少くとも一つの有機けい素化合物(該式中、Rは一価のハイドロカーボン基および一価のハロハイドロカーボン基より成る群より選ばれ、該R基の少くとも一個は末端脂肪族不飽和を含有する。Xaは加水分解され得る基である。且は1.5~4の平均値を有する。mは1~20の平均値を有する。aは0~2.5の平均値を有する。)

の反応生成物より成る組成物の使用に関するものである。

本発明の触媒は有機けい素化合物と勝れた融和性を示すゆえに、本発明の触媒を用ふる時上記反応をなすに要する白金はクロロプラチニツク・アシッドあるいは白金炭素を用いふる時よりも少くして済む。本発明の触媒にてはクロロプラチニツク・アシッドの形における同量の白金にてよりも速い反応を得ることが出来る。さらにまた、クロロプラチニツク・アシッドのごとき触媒は有機化合物との一般的な不融和性のために反応媒体をどろどろにする傾向がある。この多分望まれない副作用は本発明触媒の使用によつて除去することが出来る。この触媒はさらに、一般に液状であり粘度が低い利点がある。

各Rは例えばメチル、エチル、イソブロビル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクタデシルのごときアルキルおよびシクロアルキル基；ビニル、エチニル、アリル、シクロヘンアリル、4-オクテニルのごとき脂肪族不飽和基；フェニル、トリル、ベンゼン、キセニル、2-フェニルブロビル、ナフチルのごときアリル含有基等就れの一価炭化水素基であつてもよく、また例えば3,3,3-トリフルオロブロビル、ジクロロブロビル、ブロモシクロヘキシル、8-ブロモオクチルのごときハロアルキル基；3-クロロアリル、ジフルオロシクロヘキセニル、5,6-ジブロモオクタニル-7のごとき脂肪族不飽和ロハハイドロカーボン；ジクロロエニル、ブロモキセニル、フルオロトリル、p-ブロモベンチルのごときア

リル含有ハロハイドロカーボン等就れの一価ハロハイドロカーボン基でもよい。Xは100°C以下にて水と反応して後にシラノール基を残すところの、けい素に結合の基の就れであつてもよい。例へばメトオキシ、エトオキシ、イソブトオキシ、ヘキソキシのごときアルコキシ基；アセトキシ、ブチロキシのごときアシロキシ基；塩素、臭素のごときハロゲン基；



ごときケトキシム誘導体等である。

本発明の触媒は成分1および2の混合物を約20-150°Cの温度にて加熱することにより簡単に製造することが出来る。

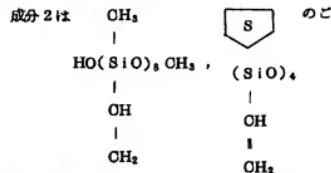
起る反応の正確な性質は不明である。クロロブラチニク・アシドが有機けい素化合物の脂肪族不饱和R基と錯化合物を造るものと思われる。存在する白金の各原子に対して少くとも一個の末端脂肪族不饱和を有するR基を供給することが望ましい。また末端脂肪族不饱和の2倍以上モル過剰が高く望ましい。何となれば白金触媒は極めて※

※低い濃度にて作動するのである。かかるモル過剰は存在する総ての白金が成分2と錯化合物を造つて白金の損失を避けることを確実にするのである。

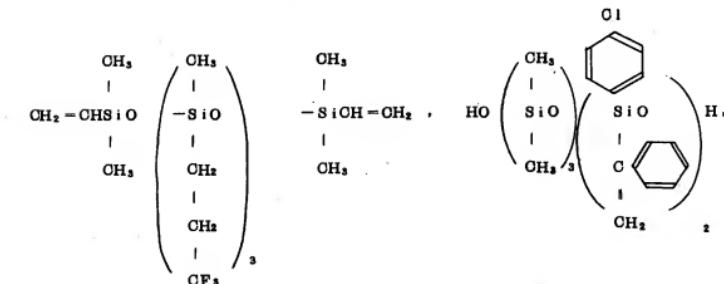
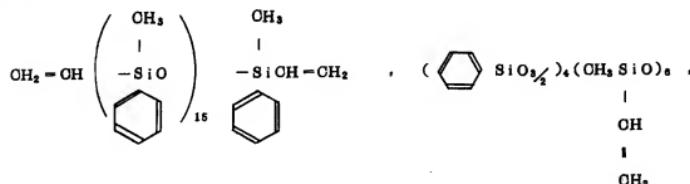
「末端脂肪族不饱和」と云ふのは不饱和結合に参加する炭素原子の一つが唯一の炭素原子に結合していることであり、例へば $\text{CH}_2 - \text{OH} -$, $- \text{OH}_2 \text{ O} - \text{OH}_2$, $\text{OH} \equiv \text{O} -$ のごときものであ

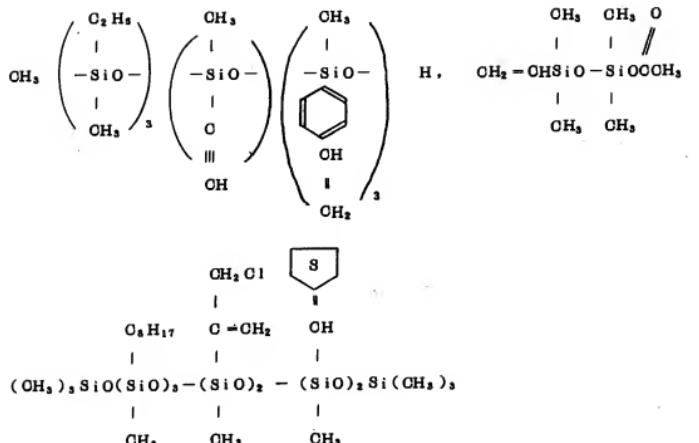


る。如前の不饱和R基としてはビニル基が望ましく成分1の分子対平均少くとも2個のビニル基が成在することが望ましい。



とき同一重合体であることが出来る。またそれは





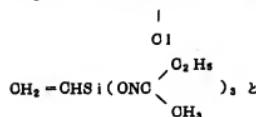
のごとき共重合物であることが出来る。

成分2はまた例えば

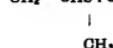
$(\text{CH}_2-\text{OH})_2\text{Si}(\text{OOCH}_3)_2$,

$\text{CH}_2-\text{OHSi}(\text{CH}_3)_2$,

$\text{CH}_2-\text{OH}(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, あるいは



$\text{CH}_2-\text{OHSiCl}$ との混合物のごときシランである

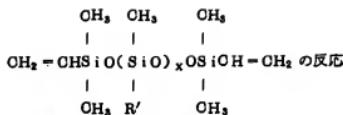


ることも出来るがポリシロキサンであることが好ましい。

成分2はけい素結合の水素またはヒドロキシル基のごとき少數の他の基を含むことが出来る。

最も望ましき成分2の選択は、触媒錠化合物が望まれる反応の性質による。選ばれる成分2は前記反応に対する成分の1つ以上と触和すべきである。

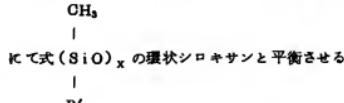
本発明の好ましい具体的表現は三 SiH と脂肪族不飽和結合との反応に対する触媒として、根本的にクロロブチニック・アシッドおよび



生成物より成る組成を使用することより成り、該式中R'は一価の炭化水素基および1価のハロハイドロカーボン基より成る群より選ばれた~~x~~は3~6の整数である。

本反応生成物の触和性特質は、例えはメチル、オクタデシル、フェニル、3, 3, 3-トリフルオロプロピルのごとき異なるR'基を用いることにより、種々の状態に合ふように変えることが出来る。

上記のシロキサンはシンメトリカルージビニルテトラメチル・ジシロキサンをアルカリ性媒体中



ことにより造ることが出来る。該式中R'および~~x~~は既定定めた通りである。R'の組の例は同様既述の通りである。

本発明の触媒はシリコン・ハイドライドとオレフィンおよびオレフィン誘導体との反応において触媒能を示す。これは存在する白金の濃度とはほぼ比

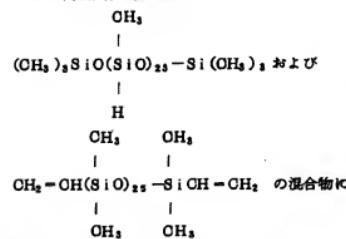
例する。白金の触媒量は反応の進行に要する総てである。一般に、充分な触媒に対してはシリコンハイドライド-脂肪族不飽和反応混合物中に存在し、存在する脂肪族不飽和の当量對少くとも 1×10^{-8} モルの白金を供給することが好ましい。

次の実施例は単に説明のためであり、発明を限定するものと解すべきでなく、この点は特許請求の範囲に適当に叙述されてある。

实施例 1

15.9瓦の蒸留シンメトリカルクルージビニルテトラメチルジシロキサン、3.2瓦のクロロブラニツク・アシド($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)の混合物を120℃にて1時間加熱、攪拌した。混合物を冷却し、26.0瓦のシンメトリカルクルージビニルテトラメチルジシロキサンにて希釈した。濾過後、生成物は透明な、酸性淡黄色液体であった。酸性は水にて洗つて除き得た。

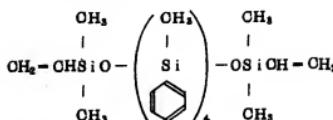
この中性液体の痕跡を



徐々に加熱しながら加えた。ゲルが出来て
 $\equiv SiH$ 、 CH_2-OH —結合間の、知られている
 反応が起つたことを示した。

寒施例 2

0.1 瓦のクロロプラチニック・アシッドを
1,000 ミリリットルの



と加熱する時、均一な生成物が出来る。これは
 $\equiv S \cdot H$ 結合と脂肪族不飽和結合との反応に対する強い触媒である。

实施例 3

0.1 瓦のジアリルジエトキシシランを0.1 瓦のクロロブチニク・アシドと加熱すれば均一な生成物が出来る。これは三 SiH 結合と脂肪族不飽和結合との反応に対する強い触媒である。

特許請求の範囲

1 (a)少くとも一つの≡SiH結合を有する有機
けい素化合物と、(b)脂肪族不飽和を有する有機化
合物とを、(1)クロロプラテニツク・アシドと、



(2)根本的に式($RnSiO_{4-n}$)_mの単位より成る少くとも一つの有機けい素化合物(試式中Rは一価のハイドロカーボン基および一価のハロゲン化物の基、Xは加水分解の出来る基である。)との反応生成物の触媒量の存在の下に反応させることより成る方法。